

明細書

レジスト用樹脂、ポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

5 技術分野

本発明は、ポジ型レジスト組成物に用いられるレジスト用樹脂、該レジスト用樹脂を含有するポジ型レジスト組成物、及び該ポジ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法に関するものである。

10 背景技術

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィ技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザー（248nm）が導入されている。

また、微細な寸法のパターンを再現可能な高解像性の条件を満たすレジスト材料の1つとして、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト組成物が知られている。化学増幅型レジスト組成物には、架橋剤とベース樹脂であるアルカリ可溶性樹脂とを含有するネガ型と、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂を含有するポジ型とがある。

これまで、KrFエキシマレーザーリソグラフィにおいて、化学増幅型レジストのベース樹脂としては、KrFエキシマレーザー（248nm）に対する透明性が高いポリヒドロキシスチレンやその水酸基を酸解離性の溶解抑制基（保護基）で保護したものが一般的に用いられきた。

現在、半導体素子の微細化がますます進み、ArFエキシマレーザー（193nm）を用いたプロセスの開発が精力的に進められている。

しかし、上述のポリヒドロキシスチレンのようなベンゼン環を有する樹脂は、ArFエキシマレーザー（193nm）に対する透明性が低い。そのため、この

ような樹脂を、A r Fエキシマレーザーを光源とするプロセスにおいて、レジストのベース樹脂として用いた場合、得られるレジストは、解像性が低い等の欠点がある。

- これに対し、これまで、様々な組成のA r F用レジストが提案されている。その中で最も一般的なA r F用レジストのベース樹脂としては、ベンゼン環を有さず、193 nm付近における透明性が高い（メタ）アクリル樹脂が知られている。該（メタ）アクリル樹脂としては、耐ドライエッチング性に優れることから、そのエステル部（側鎖部）に、保護基として、アダマンタン骨格のような多環式の脂肪族炭化水素基を含有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂が一般的である（例えば、特許文献1～8参照）。

（特許文献1）特許第2881969号公報

（特許文献2）特開平5-346668号公報

（特許文献3）特開平7-234511号公報

（特許文献4）特開平9-73173号公報

- 15 （特許文献5）特開平9-90637号公報

（特許文献6）特開平10-161313号公報

（特許文献7）特開平10-319595号公報

（特許文献8）特開平11-12326号公報

20 発明の開示

現在、レジスト材料には、上述したような半導体素子の微細化に対応するため、さらなる解像性や焦点深度幅（DOF）の向上が求められている。

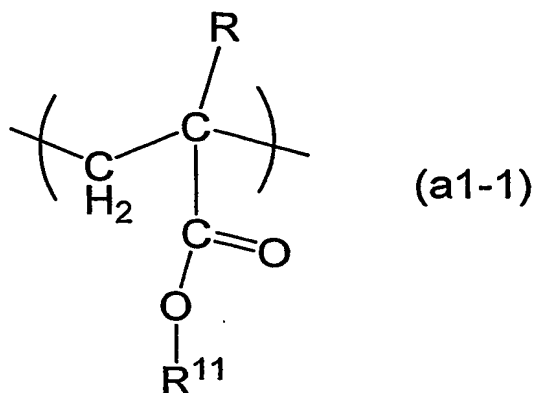
- しかし、本発明者らの検討によれば、ベース樹脂として、上述したような多環式の脂肪族炭化水素基を保護基として含有する樹脂を用いたレジストは、解像性
25 や焦点深度幅において不十分である。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、優れた解像性及び焦点深度幅を有するポジ型レジスト組成物、該ポジ型レジスト組成物に用いられるレジスト用樹脂、該ポジ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

上記課題を解決する本発明の第1の態様は、(α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a) を主成分とし、

- 前記構成単位 (a) が、酸解離性溶解抑制基を含有する (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1)、及びラクトン含有単環式基を含有する (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2-1) を有し、

前記構成単位 (a 1) が、下記一般式 (a 1-1)



10

- [式中、Rは水素原子又は低級アルキル基を表し、R¹¹は、単環式の脂肪族炭化水素基を含有し、かつ多環式の脂肪族炭化水素基を含有しない酸解離性溶解抑制基を表す] で表される (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1-1) を有することを特徴とするレジスト用樹脂である。

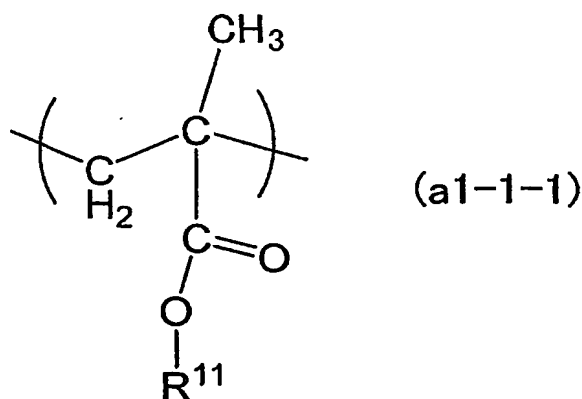
15

上記課題を解決する本発明の第2の態様は、(α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a) を主成分とし、

- 前記構成単位 (a) が、酸解離性溶解抑制基を含有する (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1)、及びラクトン含有単環又は多環式基を含有する (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2) を有し、

20

前記構成単位 (a 1) が、下記一般式 (a 1-1-1)



- 5 [式中、 R^{11} は、単環式の脂肪族炭化水素基を含有し、かつ多環式の脂肪族炭化水素基を含有しない酸解離性溶解抑制基を表す]

で表されるメタクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1 - 1 - 1) を有することを特徴とするレジスト用樹脂である。

- 10 上記課題を解決する本発明の第3の態様は、(A) 酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するレジスト用樹脂成分、及び (B) 露光により酸を発生する酸を発生する酸発生剤成分を含有するポジ型レジスト組成物であって、

前記 (A) 成分が、前記第1又は第2の態様のレジスト用樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

- 15 上記課題を解決する本発明の第4の態様は、前記第3の発明のポジ型レジスト組成物を用いて基板上にポジ型レジスト膜を形成し、該ポジ型レジスト膜に対して選択的に露光処理を行った後、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

- 20 なお、本発明において、「 α -低級アルキル) アクリル酸エステル」とは、 α -低級アルキルアクリル酸エステルと、アクリル酸エステルの総称である。また、「 α -低級アルキルアクリル酸エステル」とは、アクリル酸エステルの α 炭素原子に結合した水素原子が低級アルキル基で置換されたものを意味する。

また、「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を意味する。

また、「(α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位」とは、(α-低級アルキル) アクリル酸エステルのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

(発明の効果)

- 5 本発明のレジスト用樹脂を含有するポジ型レジスト組成物によれば、解像性及び焦点深度幅に優れたレジストパターンを形成することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をより詳細に説明する。

10 (レジスト用樹脂)

本発明のレジスト用樹脂(以下、樹脂(A1)ということがある)は、(α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a)を主成分とする。

- 15 構成単位(a)を主成分とすることにより、例えばArFエキシマレーザー等の200nm以下の波長を用いるプロセス用のレジストに用いるのに十分な透明性が得られる。

なお、ここで、「構成単位(a)を主成分とする」とは、樹脂(A1)を構成する全構成単位中、構成単位(a)の割合が最も多いことを意味し、該構成単位(a)の割合は50モル%以上が好ましく、80モル%以上がより好ましく、100モル%が最も好ましい。構成単位(a)以外の構成単位としては、一般に、
20 レジスト用樹脂に用いられているものであれば特に限定せずに用いることができる。その例として、ヒドロキシスチレン又はα-メチルヒドロキシスチレンから誘導される構成単位、スチレン又はα-メチルスチレンなどから誘導される構成単位等が挙げられる。

25 <構成単位(a1)>

構成単位(a)は、酸解離性溶解抑制基を含有する(α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を有する。

構成単位(a1)における酸解離性溶解抑制基は、露光前の樹脂(A1)全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性基を有すると同時に、露光後は、

(B) 成分から発生する酸の作用により該抑制基を解離することにより、樹脂 (A 1) 全体のアルカリ可溶性を増大させる。

[構成単位 (a 1-1) 及び (a 1-1-1)]

構成単位 (a 1) は、上記一般式 (a 1-1) 又は (a 1-1-1) で表される、(α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1-1) (第 1 の態様) 又は (a 1-1-1) (第 2 の態様) を有する。

式 (a 1-1) 中、R は水素原子又は低級アルキル基を表し、該低級アルキル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、好ましくは炭素数 1~5 のアルキル基、より好ましくは炭素数 1 のメチル基が挙げられる。

10 R¹¹ は、単環式の脂肪族炭化水素基 (以下、単環式基ということがある) を含有し、かつ多環式の脂肪族炭化水素基 (以下、多環式基ということがある) を含有しない酸解離性溶解抑制基を表す。R¹¹ の炭素数は、好ましくは 4~11、さらに好ましくは 5~10、より好ましくは 5~8 である。

R¹¹ は、R¹¹ が結合している酸素原子に隣接する炭素原子が、第 3 級炭素原子であり、例えば熱や露光により後述する (B) 成分から酸が発生すると、その酸の作用により、該酸素原子との結合が切れて、単環式の脂環式基を含む部分が解離する。

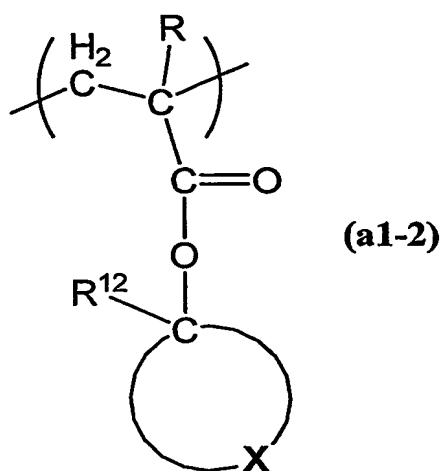
R¹¹ としては、例えば、後述する一般式 (I)、(II) のような従来の酸解離性溶解抑制基を有する構成単位において、アダマンチル基等の多環式基を単環式基に置換したものなどが挙げられる。すなわち、第 3 級炭素原子は、単環式基上に形成されていてもよいし、R¹¹ が結合している酸素原子と単環式基との間に形成されていてもよい。

単環式の脂肪族炭化水素基としては、シクロペンタン、シクロヘキサン等の炭素数 4~8 のシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基等が挙げられる。これらの中でも、入手の容易さ等の点から、シクロヘキサンから 1 個の水素原子を除いた基 (シクロヘキシル基) が好ましい。

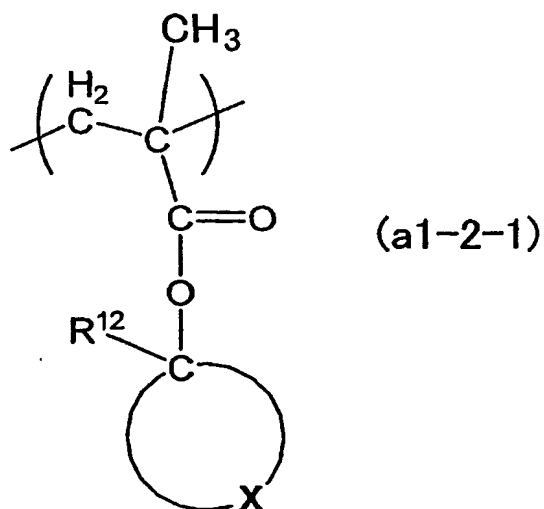
また、多環式の脂肪族炭化水素基としては、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等から 1 個の水素原子を除いた基等を例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、

テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

- 構成単位 (a 1-1) 又は (a 1-1-1) として、より具体的には、下記一般式 (a 1-2) で表される構成単位 (a 1-2) 又は一般式 (a 1-2-1) で表される構成単位 (a 1-2-1) がそれぞれ挙げられる。構成単位 (a 1-2) 及び (a 1-2-1) 中のエステル部分、すなわち、 R^{12} 、 R^{12} が結合する炭素原子及びXによって構成される部分は、酸解離性溶解抑制基である。



10



〔上記式 (a 1-2) 中、Rは水素原子又は低級アルキル基を表す。上記式 (a 1-2) 及び (a 1-2-1) 中、 R^{12} は低級アルキル基を表し、Xは R^{12} が

結合する炭素原子とともに単環式の脂肪族炭化水素基を形成する基を表す]

上記式 (a 1-2) 中、R の低級アルキル基は前記と同じ意味である。

- 上記式 (a 1-2) 及び (a 1-2-1) 中、 R^{12} の低級アルキル基としては、好ましくは炭素数 1~8、より好ましくは 1~4 の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す。工業上の理由等から、エチル基またはメチル基が、特にエチル基が好ましい。
- 5

- R^{12} が結合する炭素原子とともに形成する単環式の脂肪族炭化水素基としては、構成単位 (a 1-2) 及び (a 1-2-1) の R^{11} で説明したのと同様のものを挙げることができ、中でもシクロペンタン又はシクロヘキサンから 1 個の水素原子を除いた基 (シクロペンチル基又はシクロヘキシル基) が好ましく、シクロヘキシル基が最も好ましい。
- 10

- 樹脂 (A 1) において、構成単位 (a 1) 中に占める前記構成単位 (a 1-1) 又は (a 1-1-1) の割合は、本発明の効果のためには、50 モル%以上が好ましく、80 モル%以上がより好ましい。最も好ましくは 100 モル%である。
- 15

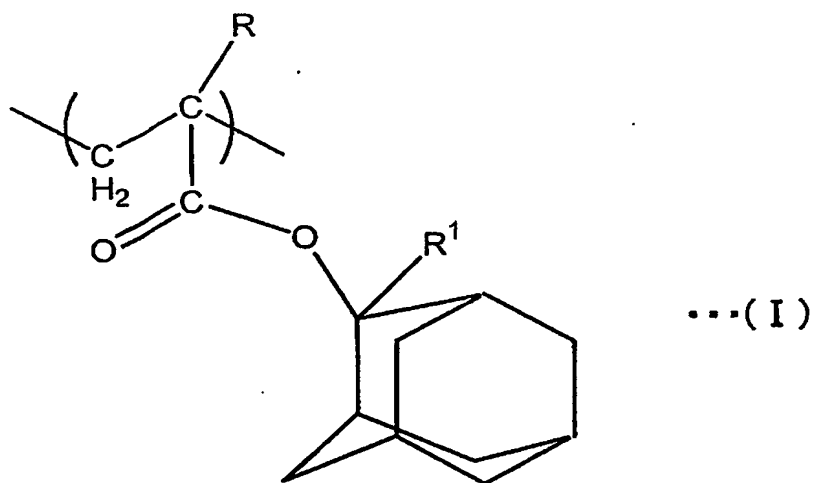
[構成単位 (a 1-1) 又は (a 1-1-1) 以外の構成単位]

本発明においては、構成単位 (a 1) は、上記構成単位 (a 1-1) 又は (a 1-1-1) 以外の、酸解離性溶解抑制基を含有する (α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1-3) を有していてもよい。

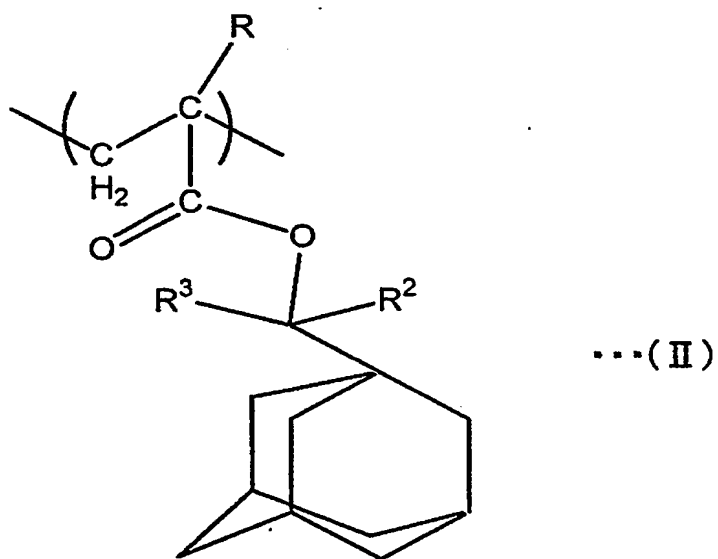
- 構成単位 (a 1-3) の酸解離性溶解抑制基としては、従来、化学増幅型レジスト用の樹脂に用いられているものを任意に使用可能である。特に、耐ドライエッチング性が良好であることから、上述したような、多環式の脂肪族炭化水素基 (多環式基) を含有する酸解離性溶解抑制基が好ましく用いられる。
- 20

- このような多環式基は、例えば Ar F エキシマレーザのレジスト組成物用の樹脂成分において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。その中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基が工業上好ましい。
- 25

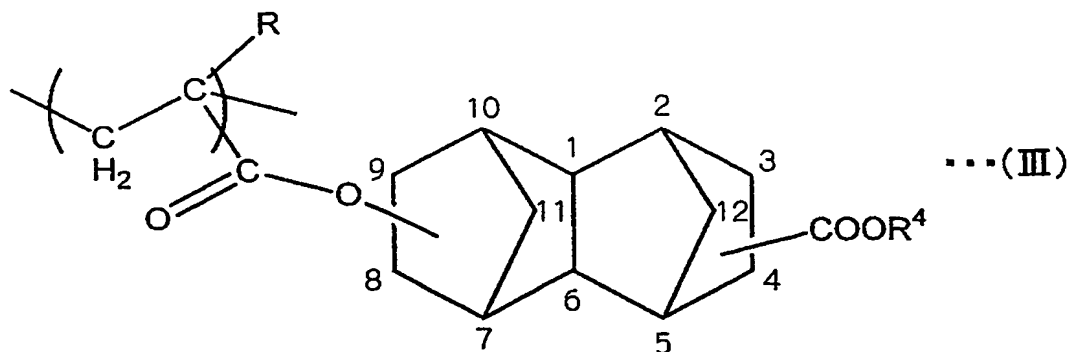
構成単位 (a 1-3) として、より具体的には、下記一般式 (I)、(II) 又は (III) 等が挙げられる。



(式中、Rは前記に同じであり、 R^1 は低級アルキル基である。)



(式中、Rは前記に同じであり、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に低級アルキル基で
5 ある。)



(式中、Rは前記に同じであり、R⁴は第3級アルキル基である。)

式中、R¹としては、炭素数1～5の低級の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。中でも、炭素数2以上、好ましくは2～5のアルキル基が好ましく、この場合、メチル基の場合に比べて酸解離性が高くなる傾向がある。なお、工業的にはメチル、エチル基が好ましい。

前記R²、R³は、それぞれ独立に、好ましくは炭素数1～5の低級アルキル基であると好ましい。このような基は、2-メチル-2-アダマンチル基より酸解離性が高くなる傾向がある。

より具体的には、R²、R³は、それぞれ独立して、上記R¹と同様の低級の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることが好ましい。中でも、R²、R³が共にメチル基である場合が工業的に好ましく、具体的には、2-(1-アダマンチル)-2-プロピル(メタ)アクリレートから誘導される構成単位を挙げることができる。

前記R⁴は、tert-ブチル基やtert-アミル基のような第3級アルキル基であり、tert-ブチル基である場合が工業的に好ましい。

また、基-COOR⁴は、式中に示したテトラシクロデカニル基の3または4の位置に結合しているが、これらは異性体が混合していることから、結合位置を特定できない。また、(メタ)アクリレート構成単位のカルボキシル基残基も同様に式中に示した8または9の位置に結合するが、結合位置の特定はでき

ない。

本発明の樹脂（A1）において、構成単位（a1）は、樹脂（A1）の全構成単位の合計に対して、解像性に優れることから、20～60モル%が好ましく、30～50モル%がより好ましい。

5 <構成単位（a2）及び（a2-1）>

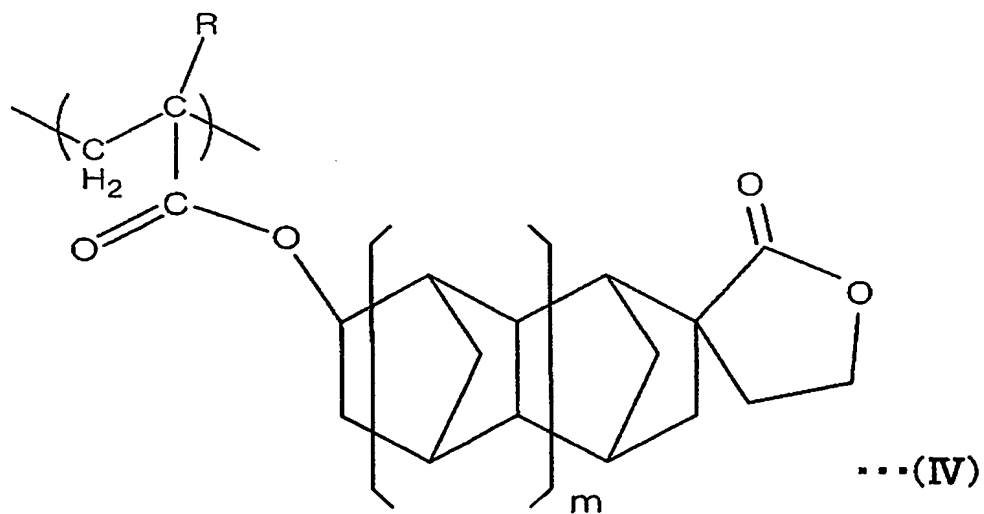
樹脂（A1）において、構成単位（a）は、構成単位（a1）に加えてさらに、ラクトン含有単環又は多環式基を含有する（ α -低級アルキル）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（a2）を有する（本発明の第2の態様）。或いは構成単位（a）は、構成単位（a1）に加えて更にラクトン含有単環式基を含有するメタクリル酸エステルから誘導される構成単位（a2-1）を有する（本発明の第1の態様）。これにより、レジスト膜と基板との密着性を高められ、微細なレジストパターンにおいても膜剥がれ等が起こりにくくなる。また、樹脂（A1）全体の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

- 15 構成単位（a2）としては、（ α -低級アルキル）アクリル酸エステルのエステル側鎖部にラクトン環からなる単環式基またはラクトン環を有する脂肪族多環式基が結合した構成単位が挙げられる。なお、このときラクトン環とは、 $-O-C(O)-$ 構造を含むひとつの環を示し、これをひとつの目の環として数える。したがって、ここではラクトン環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。
- 20

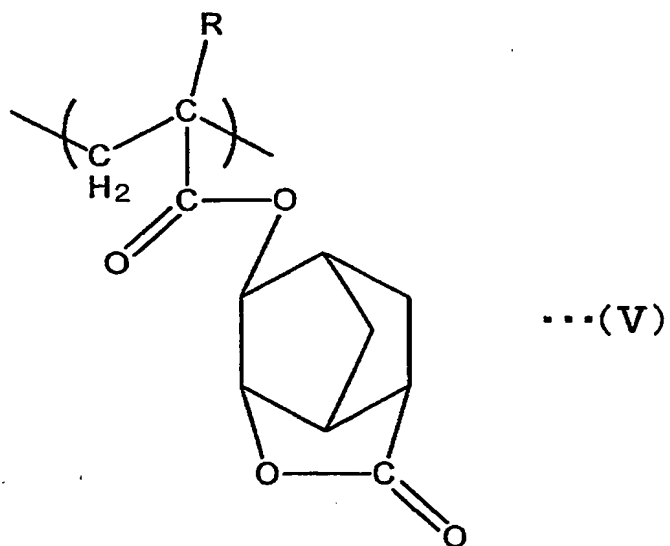
そして、構成単位（a2）におけるラクトン含有環として、具体的には、例えば、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた単環式基や、ラクトン環含有ポリシクロアルカンから水素原子を1つを除いた多環式基などが挙げられる。前記ラクトン含有単環又は多環式基には炭素数1～5のアルキル基が結合している。

25

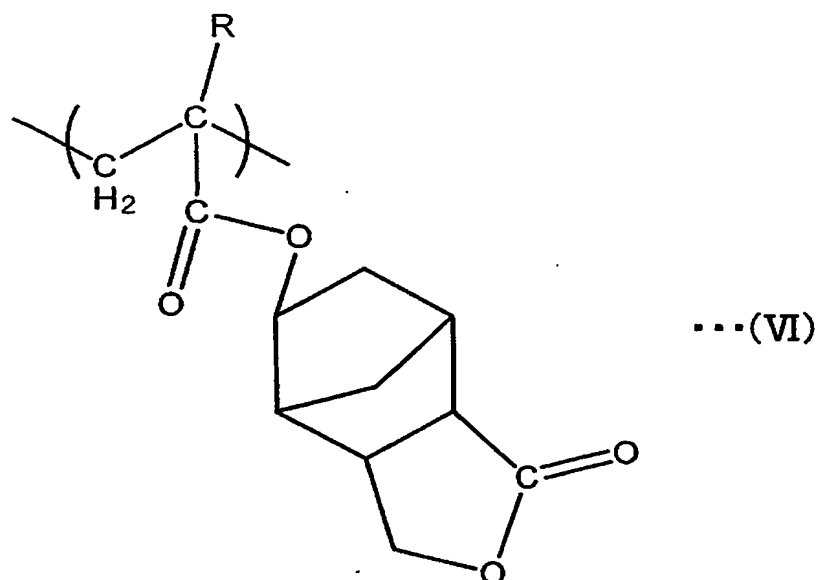
具体的には、構成単位（a2）は例えば以下の構造式（IV）～（VII）で表される構成単位が好ましい。



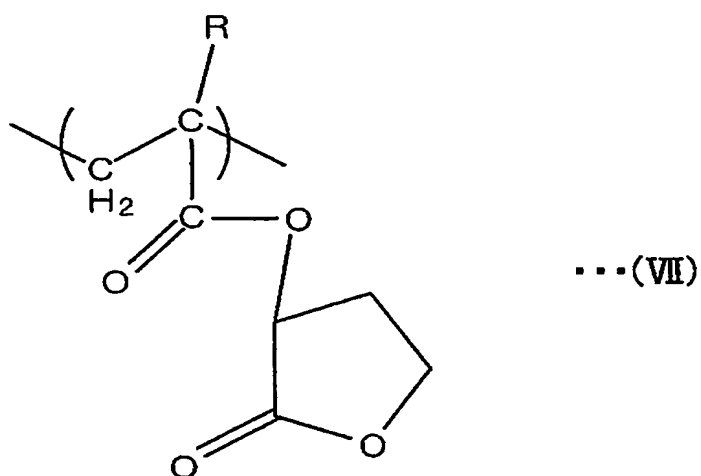
(式中、Rは前記に同じであり、mは0又は1である。)



(式中、Rは前記に同じである。)



(式中、Rは前記に同じである。)



(式中、Rは前記に同じである。)

- 5 構成単位 (a 2-1) としては、(α-低級アルキル) アクリル酸エステルのエステル側鎖部にラクトン環からなる単環式基が結合した構成単位が挙げられる。構成単位 (a 2-1) におけるラクトン含有環として、具体的には、例えば、γ-ブチロラクトンから水素原子1つを除いた単環式基を挙げることができる。前記ラクトン含有単環式基には炭素数1~5のアルキル基が結合していても良い。

具体的には、構成単位 (a 2-1) は例えば上記構造式 (V I I) で表される構成単位が好ましい。

構成単位 (a 2) 又は (a 2-1) は、樹脂 (A 1) を構成する全構成単位の合計に対して、20~60モル%、特に20~50モル%含まれていると好ましい。

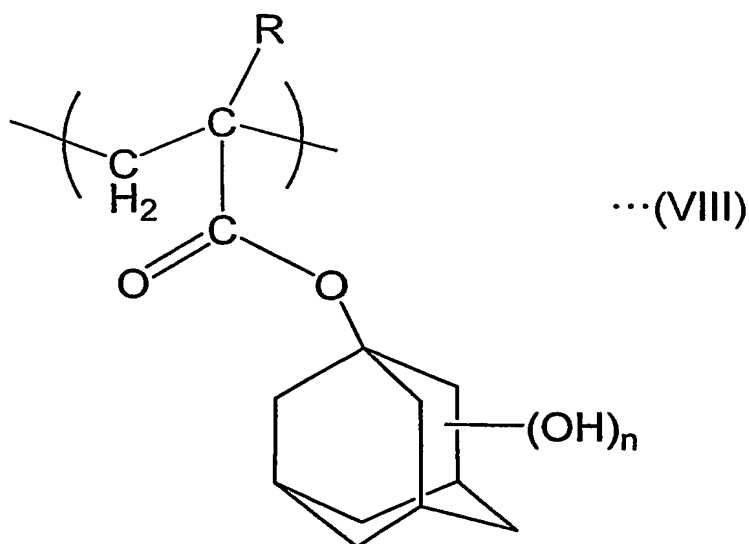
<構成単位 (a 3)>

樹脂 (A 1) において、構成単位 (a) は、構成単位 (a 1) 及び構成単位 (a 2) 若しくは (a 2-1) に加えて、極性基含有脂肪族炭化水素基を含有する (α -低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 3) を有することが好ましい。これにより、樹脂 (A 1) 全体の親水性が高まり、現像液との親和性が高まって、露光部でのアルカリ溶解性が向上し、解像性の向上に寄与する。

極性基としては、水酸基、シアノ基等が挙げられ、特に水酸基が好ましい。

脂肪族炭化水素基としては、炭素数1~10の直鎖状又は分岐状の炭化水素基 (アルキレン基) や、多環式の脂肪族炭化水素基 (多環式基) が挙げられる。該多環式基としては、構成単位 (a 1) において例示したものと同様の多数の多環式基から適宜選択して用いることができる。

構成単位 (a 3) としては、極性基含有脂肪族炭化水素基における炭化水素基が炭素数1~10の直鎖状又は分岐状の炭化水素基のときは、(α -低級アルキル) アクリル酸のヒドロキシエチルエステルから誘導される構成単位が好ましく、該炭化水素基が多環式基のときは、下記一般式 (V I I I) で表される構成単位が好ましいものとしてあげられる。



(式中、Rは前記に同じであり、nは1～3の整数である。)

これらの中でも、nが1であり、水酸基がアダマンチル基の3位に結合しているものが好ましい。

構成単位(a 3)は、樹脂(A 1)を構成する全構成単位の合計に対して、10～50モル%、好ましくは20～40モル%含まれていると好ましい。

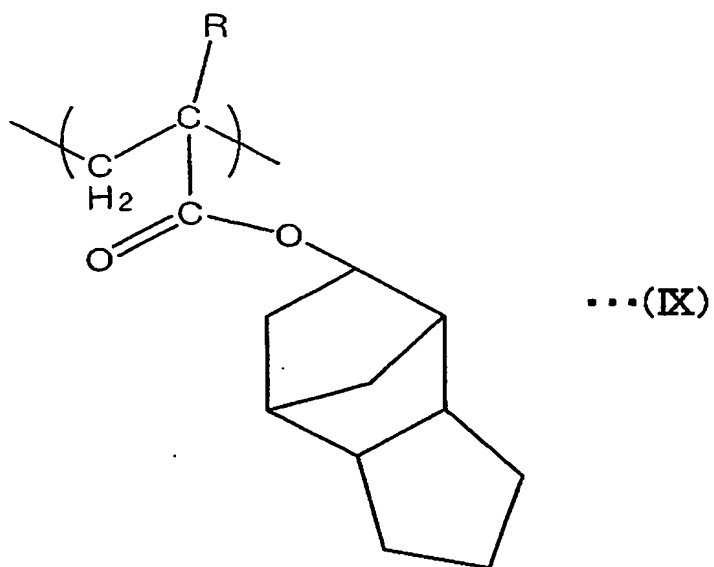
<構成単位(a 4)>

樹脂(A 1)は、さらに、構成単位(a 2)及び(a 3)以外の、多環式の脂肪族炭化水素基を含有する(α-低級アルキル)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a 4)を含むものであってもよい。

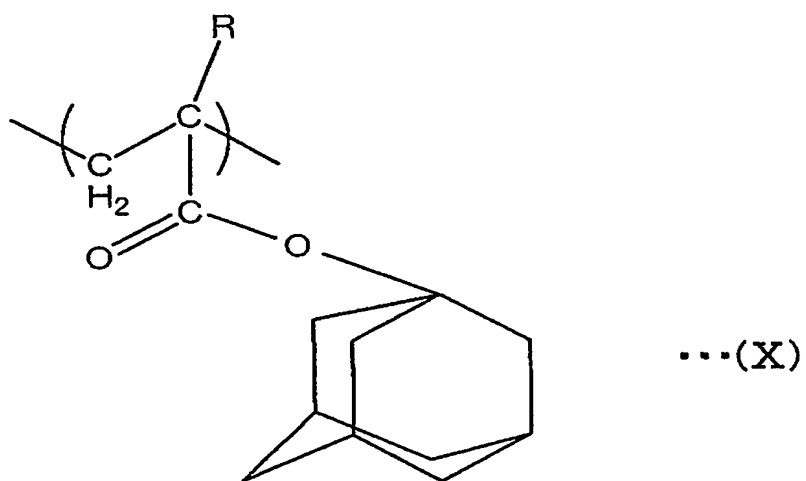
ここで、「構成単位(a 2)及び(a 3)以外」とは、これらと重複しないという意味であり、多環式の脂肪族炭化水素基(多環式基)としては、前記構成単位(a 2)、(a 3)におけるものと同様な多数の多環式基が挙げられる。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、イソボルニル基から選ばれる少なくとも1種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

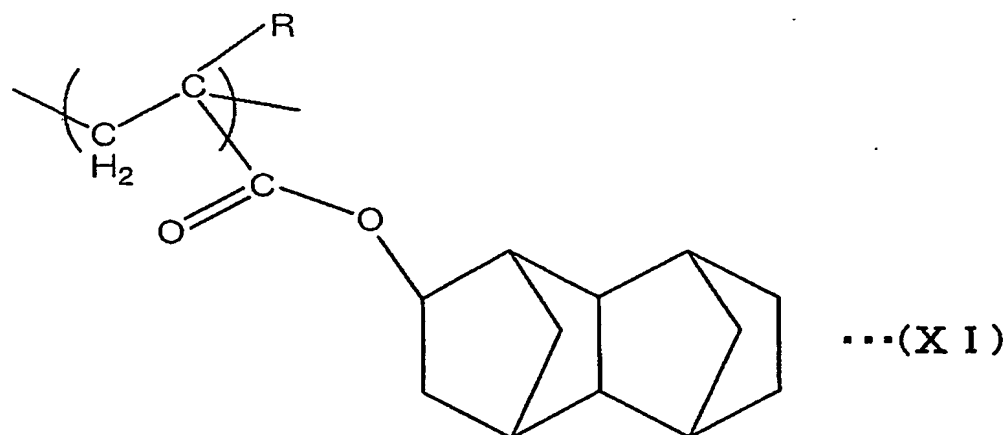
構成単位(a 4)として、具体的には、下記(IX)～(XI)の構造のものを例示することができる。



(式中、Rは前記に同じである。)



(式中、Rは前記に同じである。)



(式中、Rは前記に同じである。)

構成単位 (a 4) は、樹脂 (A 1) を構成する全構成単位の合計に対して、1～25モル%、好ましくは10～20モル%含まれていると好ましい。

5 <構成単位 (a 5) >

樹脂 (A 1) は、構成単位 (a 1) ～ (a 4) 以外の他の構成単位 (a 5) を含むものであってもよい。

構成単位 (a 5) は、上述の構成単位 (a 1) ～ (a 4) に分類されない他の構成単位であれば特に限定するものではなく、ArFエキシマレーザ用、KrF
10 Fポジエキシマレーザ用 (好ましくはArFエキシマレーザ用) 等のレジスト用樹脂に用いられるものとして従来から知られている多数のものが使用可能である。

樹脂 (A 1) の樹脂の質量平均分子量 (ゲルパーミネーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算基準) は、特に限定するものではないが、5000～
15 30000が好ましく、6000～20000がより好ましい。

樹脂 (A 1) は、各構成単位を誘導するモノマーを、例えばアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

(ポジ型レジスト組成物)

20 本発明のポジ型レジスト組成物は、(A) 酸の作用によりアルカリ可溶性が増

大するレジスト用樹脂成分（以下、（A）成分という）、及び（B）露光により酸を発生する酸を発生する酸発生剤成分（以下、（B）成分という）を含有するものである。

<（A）成分>

- 5 本発明のポジ型レジスト組成物は、（A）成分として、上述した本発明のレジスト用樹脂（樹脂（A1））を含有することを特徴とするものである。

（A）成分中、樹脂（A1）の含有量は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは80～100質量%であり、最も好ましくは100質量%である。50質量%以上含有することにより、高い解像性向上効果が得られる。

- 10 本発明においては、（A）成分として、樹脂（A1）に加えて、一般にレジスト用樹脂として用いられている多数の樹脂を適宜選択して用いることができる。

そのような樹脂としては、例えば、上述した樹脂（A1）において、構成単位（a1-1）又は（a1-1-1）以外の構成単位（a1-3）を有し、任意に上記構成単位（a2）～（a5）を有する樹脂等が挙げられる。

- 15 <（B）成分>

（B）成分としては、従来、化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ（ビススルホニル）ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート類系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

- 20 該酸発生剤のなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。オニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘptaフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ（4-メチルフェニル）
- 25

- スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパン
スルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル（4-ヒド
ロキシナフチル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタ
フルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モ
5 ノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロンメタンスルホネート、そのヘ
プタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、
ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘ
プタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、
（4-メチルフェニル）ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネ
10 ート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタン
スルホネート、（4-メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムのトリフルオ
ロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノ
ナフルオロブタンスルホネート、トリ（4-tert-ブチル）フェニルスルホ
ニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホ
15 ネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。

これらのうち、スルホニウム塩が更に好ましく、特にはそのノナフルオロブタン
スルホネート塩が好ましい。（B）成分として、1種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- （B）成分の使用量は、（A）成分100質量部に対し、0.5～30質量部、
20 好ましくは1～10質量部とされる。0.5質量部未満ではパターン形成が十分
に行われないおそれがあり、30質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、
保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

<（C）成分>

- 本発明のポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤（C）（以下、（C）成分
25 という）に溶解させて製造することができる。

（C）成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができ
るものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中か
ら任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、 γ -ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサ

ノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル（EL）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

また、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）と極性溶剤とを混合した混合溶媒は好ましい。その配合比（質量比）は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは9：1～1：9、より好ましくは8：2～2：8の範囲内とする。

より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA：ELの質量比は好ましくは8：2～2：8、より好ましくは7：3～3：7である。また、（C）成分として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種とγ-ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70：30～95：5とされる。また、（C）成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）も好ましい。

使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度2～20質量%、好ましくは5～15質量%の範囲内とされる。

25 <（D）成分>

本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性（post exposure stability of the latent image formed by the pattern wise exposure of the resist layer）などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物（D）（以下、（D）成分という）を配合させることができる。

この (D) 成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、アミン、特に第 2 級低級脂肪族アミンや第 3 級低級脂肪族アミンが好ましい。

ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数 5 以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第 2 級や第 3 級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンのような第 3 級アルカノールアミンが好ましい。

10 これらは単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

(D) 成分は、(A) 成分 100 質量部に対して、通常 0.01~2.0 質量部の範囲で用いられる。

< (E) 成分 >

また、前記 (D) 成分との配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体 (E) (以下、(E) 成分という) を含有させることができる。なお、(D) 成分と (E) 成分は併用することもできるし、いずれか 1 種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-*n*-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E) 成分は、(A) 成分 100 質量部当たり 0.01~5.0 質量部の割合で用いられる。

<その他の任意成分>

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

本発明のポジ型レジスト組成物は、優れた解像性を有する。また、本発明のポジ型レジスト組成物を用いることにより、ラインエッジラフネス（LER）の良好なレジストパターンを形成できる。またトレンチパターンの焦点深度幅に優れる。

- 10 その理由は、明らかではないが、例えば次のように考えられる。ArFエキシマレーザーを用いたプロセスにおいて、従来のレジスト用樹脂としては、耐ドライエッチング性を充分なものとするために、一般的に、アダマンチル基等の多環式の脂肪族多環式基を含有する酸解離性溶解抑制基（保護基）を有するものが用いられてきた。しかし、このような保護基は嵩高いため、該保護基を解離させた後
- 15 後に生じる脱離物の沸点が高く、レジスト膜中に残りやすいと考えられる。そして、このような脱離物が、レジスト膜中で可塑剤として働き、レジスト膜を軟化させることにより、レジスト膜中で発生した酸の拡散長を伸ばしてしまい、これが解像力の向上を妨げていたと考えられる。

- これに対し、本発明のレジスト用樹脂は、上記構成単位（a1-1）を有しているため、すなわち、保護基として、単環式の脂肪族炭化水素基を含有し、かつ多環式の脂肪族炭化水素基を含有しない酸解離性溶解抑制基を用いる。このため、このレジスト用樹脂は、ある程度の耐ドライエッチング性を確保しつつ、脱離物がレジスト膜中に残りにくくなり、酸の拡散をより正確に制御できるようになり、解像性が向上していると考えられる。

- 25 また、酸の拡散をより正確に制御できることから、形成されるレジストパターン側壁の形状も良好になり、LERも改善されることが考えられる。

さらに、本発明のポジ型レジスト組成物は、MEF（マスクエラーファクター）が良好である。MEFとは、線幅や口径の異なるマスクパターンを、同じ露光量で、どれだけ忠実に再現できるかを示すパラメーターであり、下記式により

求められる値である。MEFは1に近いほど好ましい。

$$MEF = |CD_x - CD_y| / |MD_x - MD_y|$$

上記式中、 MD_x 、 MD_y はそれぞれ異なったマスクパターンのサイズ（nm）であり、 CD_x 、 CD_y はそれぞれ該マスクパターンを用いて形成されたレ

5 ジストパターンのサイズ（nm）である。

（レジストパターン形成方法）

本発明のレジストパターン形成方法は例えば以下の様に行うことができる。

すなわち、まずシリコンウェーハのような基板上に、上記ポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80～150℃の温度条件下、プレバークを40
10 ～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。得られた膜に、例えばArF露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80～150℃の温度条件下、PEB（露光後加熱）を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い
15 て現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

また、露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X線、軟X線等の放射線を用いて行うことができる。本発明にかかるポジ型レジスト組成物は、特に、ArFエキシマレーザーに
20 対して有効である。

25

実施例

以下、本発明を、実施例を示して詳しく説明する。

(a11)：1-エチル-1-シクロヘキシルメタクリレート（一般式（a1-2）において、Rがメチル基で、R¹²がエチル基で、XがR¹²が結合する炭素原子とともに形成する基がシクロヘキシル基である構成単位に相当するモノマ

ー)

(a 1 2) : 1-エチル-1-シクロペンチルメタクリレート (一般式 (a 1-2) において、Rがメチル基で、 R^{12} がエチル基で、Xが R^{12} が結合する炭素原子とともに形成する基がシクロペンチル基である構成単位に相当するモノマー

5 ー)

(a 1 3) : 2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート (一般式 (I) において、Rがメチル基で、 R^1 がメチル基である構成単位に相当するモノマー)

(a 1 4) : 2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート (一般式 (I) において、Rがメチル基で、 R^1 がエチル基である構成単位に相当するモノマー)

10 (a 2 1) : γ -ブチロラクトンメタクリレート (一般式 (V I I) において、Rがメチル基である構成単位に相当するモノマー)

(a 2 2) : ノルボルナンラクトンアクリレート (一般式 (V I) において、Rが水素原子である構成単位に相当するモノマー)

15 (a 3 1) : 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート (一般式 (V I I I) において、Rがメチル基で、nが1で、ヒドロキシ基がアダマンチル基の3位に結合した構成単位に相当するモノマー)

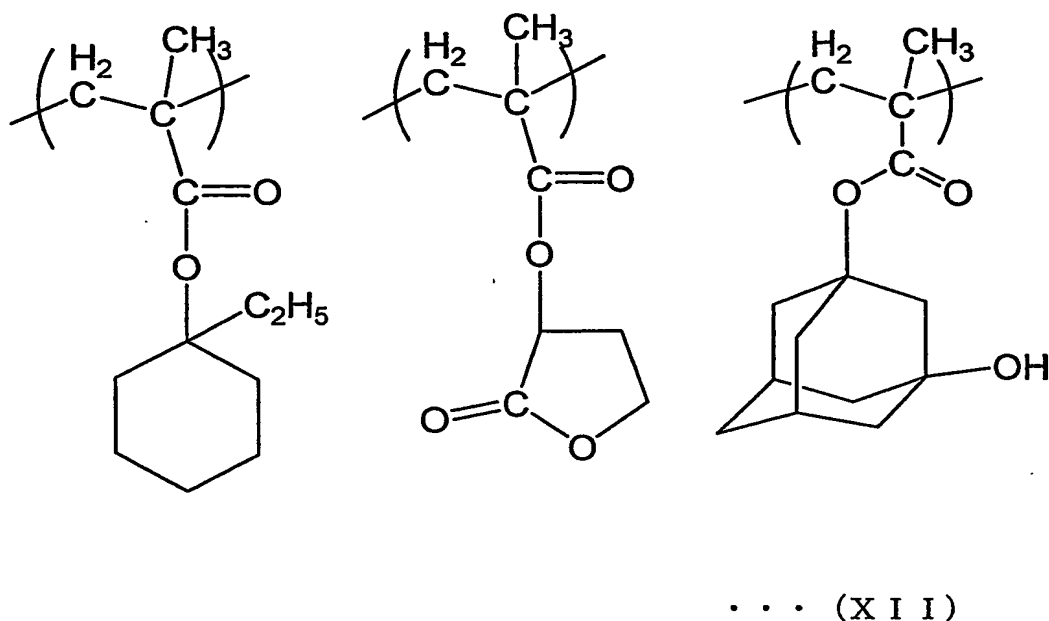
(a 3 2) : 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレート (一般式 (V I I I) において、Rが水素原子で、nが1で、ヒドロキシ基がアダマンチル基の3位に結合した構成単位に相当するモノマー)

20

合成例 1

前記モノマー (a 1 1) 0.1モル、(a 2 1) 0.1モル及び (a 3 1) 0.05モルの混合物0.25モルを、500mlのメチルエチルケトン (MEK) に溶解し、これにAIBN0.01molを加えて溶解した。得られた溶液を、
25 65~70℃に加熱し、この温度を3時間維持した。その後、得られた反応液を、よく攪拌したイソプロパノール3L中に注ぎ、析出した固形物をろ過により分離した。得られた固形物を300mlのMEKに溶解し、よく攪拌したメタノール3L中に注ぎ、析出した固形物をろ過により分離し、乾燥させて、レジスト用樹脂 (X 1) を得た。

得られたレジスト用樹脂 (X 1) を分析したところ、質量平均分子量は、1 0 0 0 で、分散度 (M_w/M_n) は 1. 7 であった。また、カーボン 1 3 (^{13}C) NMR 測定の結果、上記 (a 1 1) と (a 2 1) と (a 3 1) から誘導される構成単位の割合は、4 0 : 4 0 : 2 0 (モル比) であった。これら構成単位を
5 次の式 (X I I) に示す。



10

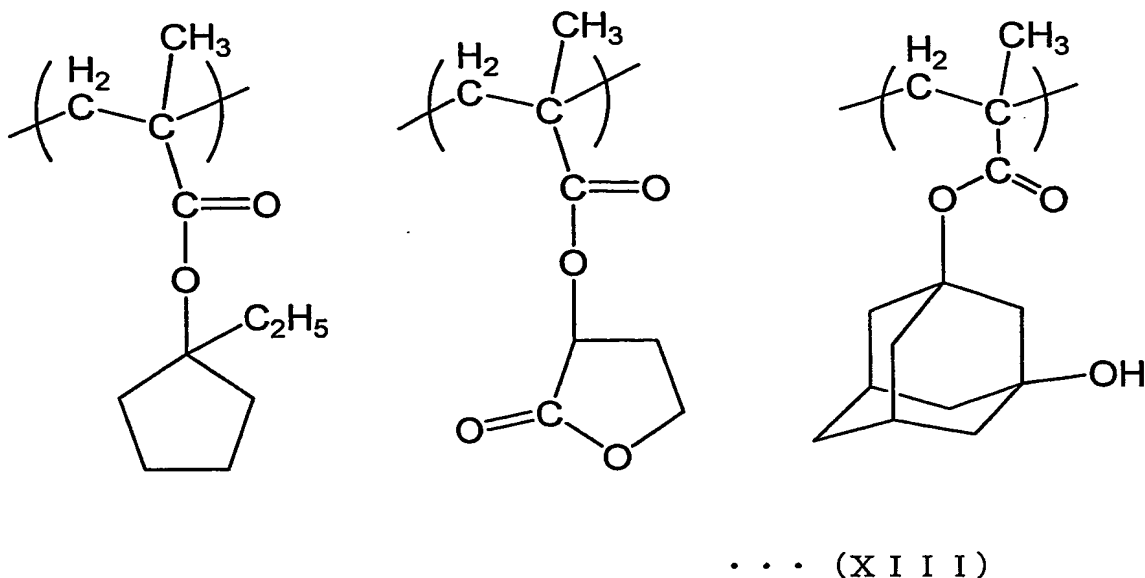
合成例 2

前記モノマー (a 1 2) 0. 1 モル、(a 2 1) 0. 1 モル及び前記 (a 3 1) 0. 0 5 モルの混合物 0. 2 5 モルを、5 0 0 m l のメチルエチルケトン (MEK) に溶解し、これに A I B N 0. 0 1 m o l を加えて溶解した。得られ
15 た溶液を、6 5 ~ 7 0 °C に加熱し、この温度を 3 時間維持した。その後、得られた反応液を、よく攪拌したイソプロパノール 3 L 中に注ぎ、析出した固形物をろ過により分離した。得られた固形物を 3 0 0 m l の MEK に溶解し、よく攪拌したメタノール 3 L 中に注ぎ、析出した固形物をろ過により分離し、乾燥させて、レジスト用樹脂 (X 2) を得た。

20

得られたレジスト用樹脂 (X 2) を分析したところ、質量平均分子量は、1 0 0 0 で、分散度 (M_w/M_n) は 1. 6 であった。また、カーボン 1 3 (^{13}C)

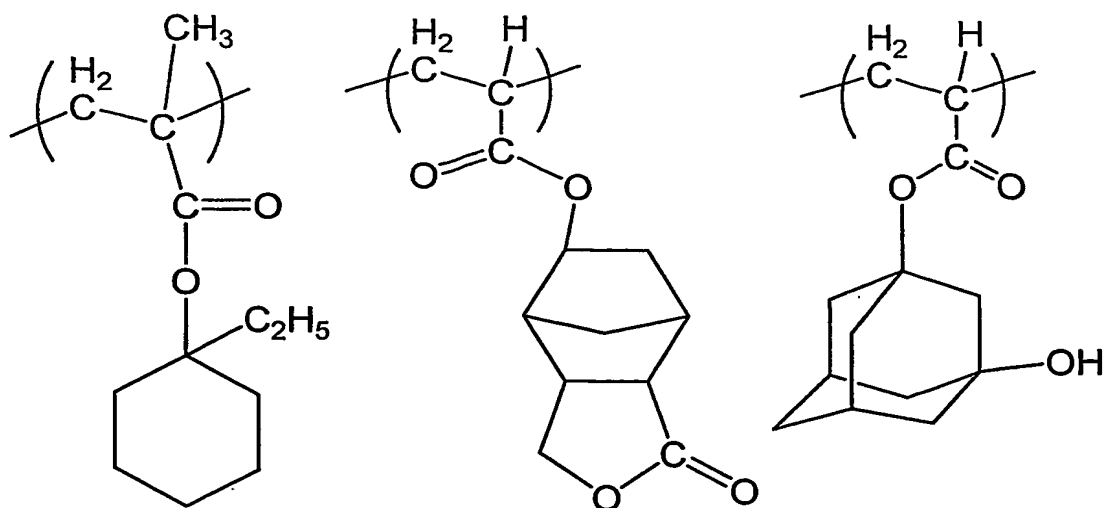
C) NMR測定の結果、上記 (a 1 2) と (a 2 1) と (a 3 1) から誘導される構成単位の割合は、40 : 40 : 20 (モル比) であった。これら構成単位を次の式 (X I I I) に示す。



合成例 3

- 10 前記モノマー (a 1 1) 0. 1モル、(a 2 2) 0. 1モル及び (a 3 2) 0. 05モルの混合物0. 25モルを、500mlのメチルエチルケトン (MEK) に溶解し、これにAIBN0. 01molを加えて溶解した。得られた溶液を、65～70℃に加熱し、この温度を3時間維持した。その後、得られた反応液を、よく攪拌したイソプロパノール3L中に注ぎ、析出した固形物をろ過により分離
- 15 した。得られた固形物を300mlのMEKに溶解し、よく攪拌したメタノール3L中に注ぎ、析出した固形物をろ過により分離し、乾燥させて、レジスト用樹脂 (X 3) を得た。

- 得られたレジスト用樹脂 (X 3) を分析したところ、質量平均分子量は、10000で、分散度 (M_w/M_n) は1. 7であった。また、カーボン13 (^{13}C)
- 20 C) NMR測定の結果、上記 (a 1 1) と (a 2 2) と (a 3 2) から誘導される構成単位の割合は、40 : 40 : 20 (モル比) であった。これら構成単位を次の式 (X I V) に示す。



... (XIV)

5

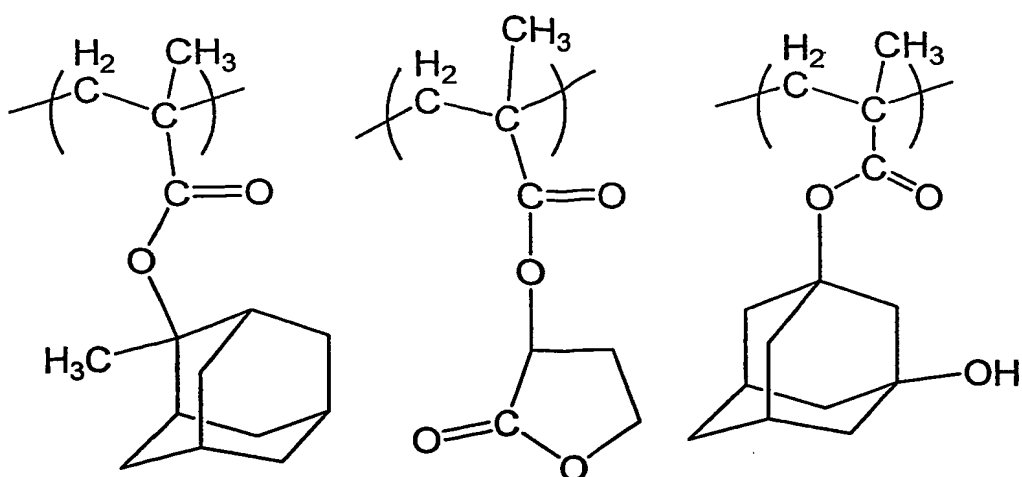
比較合成例 1

前記モノマー (a 1 3) 0. 1 モル、(a 2 1) 0. 1 モル及び (a 3 1) 0. 0 5 モルの混合物 0. 2 5 モルを、5 0 0 m l のメチルエチルケトン (MEK) に溶解し、これに A I B N 0. 0 1 m o l を加えて溶解した。得られた溶液を、
 10 6 5 ~ 7 0 °C に加熱し、この温度を 3 時間維持した。その後、得られた反応液を、よく攪拌したイソプロパノール 3 L 中に注ぎ、析出した固形物をろ過により分離した。得られた固形物を 3 0 0 m l の MEK に溶解し、よく攪拌したメタノール 3 L 中に注ぎ、析出した固形物をろ過により分離し、乾燥させて、レジスト用樹脂 (Y 1) を得た。

15

得られたレジスト用樹脂 (Y 1) を分析したところ、質量平均分子量は、1 0 0 0 0 であった。また、カーボン 1 3 (^{13}C) NMR 測定の結果、上記 (a 1 3) と (a 2 1) と (a 3 1) から誘導される構成単位の割合は、4 0 : 4 0 : 2 0 (モル比) であった。これら構成単位を次の式 (X V) に示す。

20

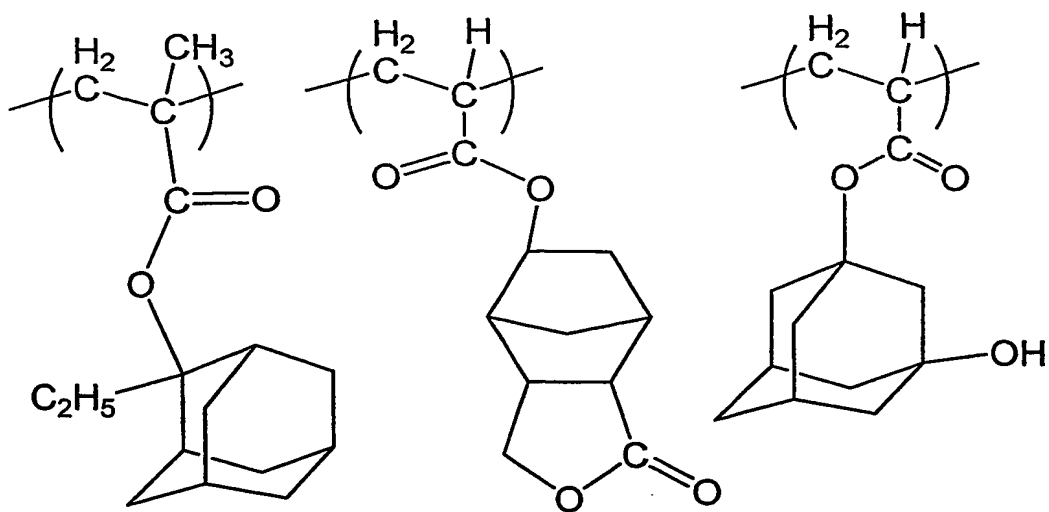


... (XV)

5 比較合成例 2

下記モノマー (a 1 4) 0. 1 モル、(a 2 2) 0. 1 モル及び (a 3 2) 0. 0 5 モルの混合物 0. 2 5 モルを、5 0 0 m l のメチルエチルケトン (MEK) に溶解し、これに A I B N 0. 0 1 m o l を加えて溶解した。得られた溶液を、6 5 ~ 7 0 °C に加熱し、この温度を 3 時間維持した。その後、得られた反応液を、よく攪拌したイソプロパノール 3 L 中に注ぎ、析出した固形物をろ過により分離した。得られた固形物を 3 0 0 m l の MEK に溶解し、よく攪拌したメタノール 3 L 中に注ぎ、析出した固形物をろ過により分離し、乾燥させて、レジスト用樹脂 (Y 2) を得た。

得られたレジスト用樹脂 (Y 2) を分析したところ、質量平均分子量は、1 0 0 0 0 で、であった。また、カーボン 1 3 (^{13}C) NMR 測定の結果、上記 (a 1 4) と (a 2 2) と (a 3 2) から誘導される構成単位の割合は、4 0 : 4 0 : 2 0 (モル比) であった。これら構成単位を次の式 (X V I) に示す。



... (XVI)

5 以上の結果を表 1 にまとめた。

表 1

	(a11)	(a12)	(a13)	(a14)	(a21)	(a22)	(a31)	(a32)	分子量
合成例1 (X1)	40				40		20		10000
合成例2 (X2)		40			40		20		10000
合成例3 (X3)		40				40		20	10000
比較合成例1 (Y1)			40		40		20		10000
比較合成例2 (Y2)				40		40		20	10000

実施例 1

10 合成例 1 で得られた樹脂 (X 1) 100 質量部に、(B) 成分としてジフェニル 3-メチルフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート (以下「PAG 1」と略記する。) 2.0 質量部及びトリ (tert-ブチルフェニル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート (以下「PAG 2」と略記する。) 0.8 質量部、(D) 成分としてトリエタノールアミン (以下「AMINE 1」と略記する。) 0.25 質量部を、 γ -ブチロラクトン 25 質量部、及び、プロ

ピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) と乳酸エチル (EL) との混合物 (質量比 8 : 2) 900 質量部に溶解して、ポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、有機系反射防止膜組成物「ARC-29A」(商品名、ブリュワーサイエンス社製) を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で 215℃、60 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 77 nm の有機系反射防止膜を形成した。そして、上記ポジ型レジスト組成物を、スピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で 115℃、90 秒間プレバークし、乾燥することにより、膜厚 300 nm のレジスト層を形成した。

- 10 ついで、ArF 露光装置 NSR-S302 (ニコン社製; NA (開口数) = 0.60, 2/3 輪帯) により、ArF エキシマレーザー (193 nm) を、マスクパターンを介して選択的に照射した。

- そして、115℃、90 秒間の条件で PEB 処理し、さらに 23℃ にて 2.3 8 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 60 秒間パドル現像し、
15 その後 20 秒間水洗して乾燥して、レジストパターンを形成した。

その結果、実施例 1 のポジ型レジスト組成物を用いて得られた 130 nm のマスクが 130 nm に転写される露光量にて露光したときのトレンチパターンの限界解像力は 110 nm であった。

- また、上記と同様にして 120 nm および 200 nm の L&S スペースのマスクパターンを用いて L&S パターンを形成し、以下の式から MEF (マスクエラーファクター) の値を求めた。
20

$$MEF = |CD_{200} - CD_{120}| / |MD_{200} - MD_{120}|$$

- 上記式中、 CD_{200} 、 CD_{120} はそれぞれ 200 nm、120 nm のマスクパターンを用いて形成された L&S パターンのレジストパターン幅 (nm) であり、
25 MD_{200} 、 MD_{120} はそれぞれマスクパターンの幅 (nm) であり、 $MD_{200} = 200$ 、 $MD_{120} = 120$ である。その結果、MEF は 0.96 であった。

また、上記で形成した 120 nm のラインアンドスペース (L&S) パターンの LER を示す尺度である 3σ を求めた。その結果、得られたパターンの 3σ は 4.3 nm であった。

なお、 3σ は、側長SEM（日立製作所社製、商品名「S-9220」）により、試料のレジストパターンの幅を32箇所測定し、その結果から算出した標準偏差（ σ ）の3倍値（ 3σ ）である。この 3σ は、その値が小さいほどラフネスが小さく、均一幅のレジストパターンが得られたことを意味する。

- 5 また、感度は $31\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で、 130 nm のスペース部を形成したトレンチパターンの焦点深度幅は 600 nm であった。

比較例1

- 実施例1において、樹脂（X1）に代えて、比較合成例1で得た樹脂（Y1）
10 を用いた以外は実施例1と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、実施例1において、プレベーク温度とPEB温度をそれぞれ 130°C に代えた以外は同様にしてレジストパターンを形成し、実施例1と同様な特性を評価した。

- その結果、得られた同様のトレンチパターンの限界解像力は 120 nm であり、
15 MEFは0.66で、 3σ は 6.5 nm であった。また、感度は $29\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で、 130 nm のスペース部を形成したトレンチパターンの焦点深度幅は 400 nm であった。

- 上述の結果から、合成例1で得られた樹脂（X1）を含有する実施例1のポジ型レジスト組成物は、解像性が高いことは明らかである。また、MEFも1に近く、さらに、該ポジ型レジスト組成物を用いて得られるレジストパターンも、LERの小さい良好なものであった。さらに焦点深度においても優れている。
20

- 実施例2～3、比較例2下記表2に示す組成でポジ型レジスト組成物を調整した後、下記表3に示す実装条件でレジストパターンを形成し、その結果を表4に
25 まとめた。尚、表中の括弧内の数値は、特に断りがない限り質量部を意味する。

表 2

	(A)	(B)	(D)	(C)	その他
実施例1	X1 (100)	PAG1(2.0) PAG2(0.8)	AMINE1 (0.25)	PGMEA/EL=8/2 (900)	γ-ブチロラクトン(25)
実施例2	X2 (100)	PAG1(2.0) PAG2(0.8)	AMINE1 (0.25)	PGMEA/EL=8/2 (900)	γ-ブチロラクトン(25)
実施例3	X3 (100)	PAG3(2.0)	AMINE1 (0.1)	PGMEA/EL=8/2 (1200)	—
比較例1	Y1 (100)	PAG1(2.0) PAG2(0.8)	AMINE1 (0.25)	PGMEA/EL=8/2 (900)	γ-ブチロラクトン(25)
比較例2	Y2 (100)	PAG3(2.0)	AMINE1 (0.1)	PGMEA/EL=8/2 (1200)	—

表 3

	基板	反射防止膜	レジスト膜厚	PAB	PEB	光源
実施例1	8インチSi	ARC29A(77nm)	300nm	115°C/90秒	115°C/90秒	ArF
実施例2	8インチSi	ARC29A(77nm)	300nm	115°C/90秒	115°C/90秒	ArF
実施例3	8インチSi	ARC29A(77nm)	200nm	115°C/90秒	105°C/90秒	ArF
比較例1	8インチSi	ARC29A(77nm)	300nm	130°C/90秒	130°C/90秒	ArF
比較例2	8インチSi	ARC29A(77nm)	200nm	120°C/90秒	110°C/90秒	ArF

5

実施例1～2、比較例1は露光装置：Nikon NSR-S302 (NA=0.6、2/3輪帯照明)、実施例3及び比較例2は露光装置：Nikon NSR-S302 (NA=0.6、 $\sigma=0.75$)

表 4

	感度	限界解像力	DOF	MEF	LER
実施例1	31mJ/cm ²	110nm トレンチパターン	600nm	0.96	4.3nm
実施例2	33mJ/cm ²	110nm トレンチパターン	500nm	0.86	5.3nm
比較例1	29mJ/cm ²	110nm トレンチパターン	400nm	0.66	6.5nm
実施例3	25mJ/cm ²	130nm ホールパターン	500nm	1.65	—
比較例2	30mJ/cm ²	130nm ホールパターン	400nm	1.97	—

<感度>

実施例1～2、比較例1においては130nmのトレンチパターンを形成した
 5 際の感度を求めた。実施例3、比較例2においては口径140nmのデンスコン
 タクトホールパターン（ピッチ300nm）を形成した際の感度を求めた。

<限界解像力>

上記感度での限界解像力。実施例1～2、比較例1はトレンチパターンで評価
 した。実施例3、比較例2においてはデンスコンタクトホールパターンで評価し
 10 た。

<DOF>

実施例1～2、比較例1においては130nmのトレンチパターンでの焦点深
 度幅を測定した。実施例3、比較例2においては口径140nmのデンスコンタ
 クトホールパターン（ピッチ300nm）での焦点深度幅を測定した。

15 <MEF>

実施例1～2、比較例1においては120nm及び200nmのラインアンド
 スペースパターンを用いて、上述の式からMEF（マスクエラーファクター）の
 値を求めた。実施例3、比較例2においては比較例1においては口径140nm
 及び200nmのデンスコンタクトホールパターンを用いて、上述の式からME
 20 F（マスクエラーファクター）の値を求めた。

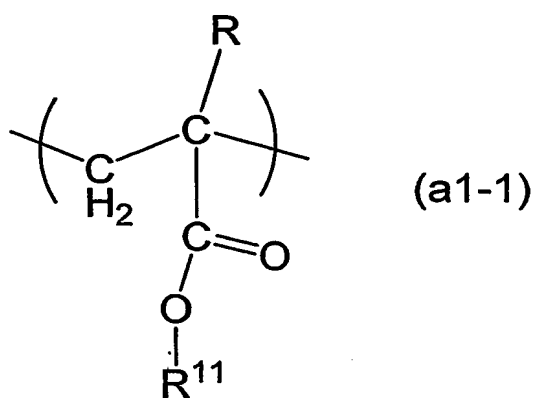
<LER>

実施例1～2、比較例1においては側長SEM（日立製作所社製、商品名「S

- 9220」)により、120nmのラインアンドスペースパターンの幅を32箇所測定し、その結果から算出した標準偏差(σ)の3倍値(3σ)である。実施例3及び比較例2においては、コンタクトホールパターンのため、LERを数値化することはできないが、断面SEM写真において実施例3と比較例2とを比べると、実施例3のホールパターン内壁の凹凸が低減されていた。
- 5

請求の範囲

1. (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a) を主成分とし、前記構成単位 (a) が、酸解離性溶解抑制基を含有する (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1)、及びラクトン含有単環式基を含有する (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2-1) を有し、
 5 前記構成単位 (a 1) が、下記一般式 (a 1-1)

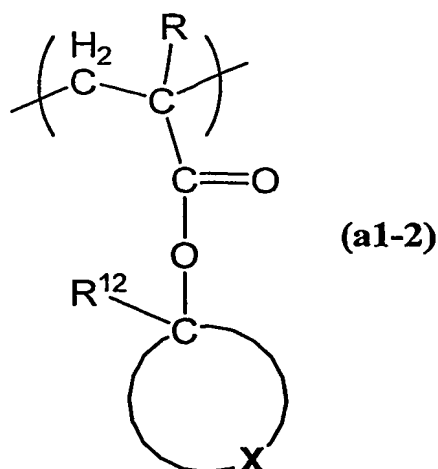


10

[式中、Rは水素原子又は低級アルキル基を表し、R¹¹は、単環式の脂肪族炭化水素基を含有し、かつ多環式の脂肪族炭化水素基を含有しない酸解離性溶解抑制基を表す]

- 15 で表される (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1-1) を有することを特徴とするレジスト用樹脂。

2. 前記構成単位 (a 1-1) が、下記一般式 (a 1-2)



5 [式中、Rは水素原子又は低級アルキル基を表し、R¹²は低級アルキル基を表し、XはR¹²が結合する炭素原子とともに単環式の脂肪族炭化水素基を形成する基を表す] で表される構成単位 (a 1-2) を有する請求項1記載のレジスト用樹脂。

3. 前記構成単位 (a) が、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含有する (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 3) を有する請求項1に記載のレジスト用樹脂。

4. 前記構成単位 (a) が、さらに、前記構成単位 (a 2) 及び (a 3) 以外の、多環式の脂肪族炭化水素基を含有する (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 4) を有する請求項1に記載のレジスト用樹脂。

15

5. (A) 酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するレジスト用樹脂成分、及び (B) 露光により酸を発生する酸発生剤成分を含有するポジ型レジスト組成物であって、

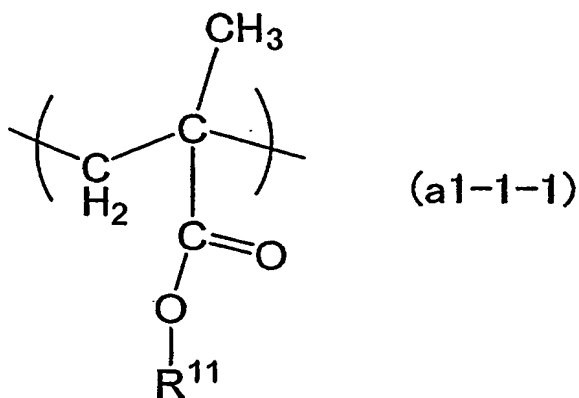
20 前記 (A) 成分が、請求項1に記載のレジスト用樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

6. さらに含窒素有機化合物を含有する請求項5に記載のポジ型レジスト組成

物。

7. 請求項5に記載のポジ型レジスト組成物を用いて基板上にポジ型レジスト膜を形成し、該ポジ型レジスト膜に対して選択的に露光処理を行った後、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

8. (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a) を主成分とし、前記構成単位 (a) が、酸解離性溶解抑制基を含有する (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1)、及びラクトン含有単環又は多環式基を含有する (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2) を有し、
前記構成単位 (a 1) が、下記一般式 (a 1-1-1)



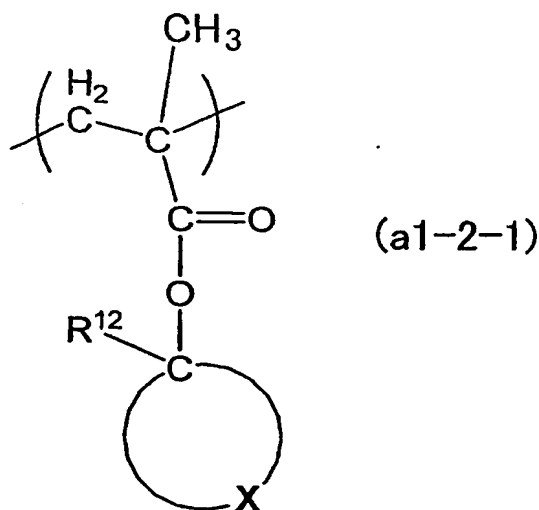
15

[式中、 R^{11} は、単環式の脂肪族炭化水素基を含有し、かつ多環式の脂肪族炭化水素基を含有しない酸解離性溶解抑制基を表す]

- で表されるメタクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1-1-1) を有することを特徴とするレジスト用樹脂。

20

9. 前記構成単位 (a 1-1-1) が、下記一般式 (a 1-2-1)



5 [式中、R¹²は低級アルキル基を表し、XはR¹²が結合する炭素原子とともに単環式の脂肪族炭化水素基を形成する基を表す] で表される構成単位 (a 1-2-1) を有する請求項8記載のレジスト用樹脂。

10 10. 前記構成単位 (a) が、さらに、極性基含有脂肪族炭化水素基を含有する (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 3) を有する請求項8に記載のレジスト用樹脂。

15 11. 前記構成単位 (a) が、さらに、前記構成単位 (a 2) 及び (a 3) 以外の、多環式の脂肪族炭化水素基を含有する (α-低級アルキル) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 4) を有する請求項8に記載のレジスト用樹脂。

20 12. (A) 酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するレジスト用樹脂成分、及び (B) 露光により酸を発生する酸発生剤成分を含有するポジ型レジスト組成物であって、
前記 (A) 成分が、請求項8に記載のレジスト用樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

13. さらに含窒素有機化合物を含有する請求項12に記載のポジ型レジスト組成物。
- 5 14. 請求項12に記載のポジ型レジスト組成物を用いて基板上にポジ型レジスト膜を形成し、該ポジ型レジスト膜に対して選択的に露光処理を行った後、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.C1 ⁷ C08F220/18, G03F7/039, H01L21/30		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.C1 ⁷ C08F220/18, G03F7/039, H01L21/30		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-300403 A (JSR Corp.), 28 October, 2004 (28.10.04), Claims; Par. Nos. [0041] to [0045], [0053]; examples (Family: none)	1-14
P, X	JP 2004-176049 A (JSR Corp.), 24 June, 2004 (24.06.04), Claims; Par. Nos. [0034] to [0038]; examples (Family: none)	1-14
P, X	JP 2003-280201 A (JSR Corp., JSR Micro Inc.), 02 October, 2003 (02.10.03), Claims; Par. Nos. [0020] to [0022], [0033] to [0041], [0050] to [0057] (Family: none)	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 November, 2004 (01.11.04)		Date of mailing of the international search report 22 November, 2004 (22.11.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011735

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2003-238629 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 27 August, 2003 (27.08.03), Claims; Par. No. [0011]; examples (Family: none)	1-6,8-13
X	JP 2003-177538 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 27 June, 2003 (27.06.03), Claims; Par. Nos. [0027] to [0036], [0038] to [0055], [0148] to [0165] & WO 2004/041879 A1	1-14
X	JP 2003-223001 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 August, 2003 (08.08.03), Claims; Par. Nos. [0040] to [0046], [0065] to [0084], [0172] (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08F 220/18、G03F7/039、H01L 21/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08F 220/18、G03F7/039、H01L 21/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2004-300403 A (JSR株式会社) 2004.10.28, 【特許請求の範囲】、【0041】～【0045】、【0053】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-14
PX	JP 2004-176049 A (JSR株式会社) 2004.06.24, 【特許請求の範囲】、【0034】～【0038】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.11.2004

国際調査報告の発送日、

22.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J

3 2 3 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2003-280201 A (JSR株式会社、ジェイエス アール マイクロ インコーポレイテッド) 2003. 10. 0 2, 【特許請求の範囲】、【0020】～【0022】、【003 3】～【0041】、【0050】～【0057】 (ファミリーな し)	1-14
PX	JP 2003-238629 A (住友ベークライト株式会社) 2003. 08. 27, 【特許請求の範囲】、【0011】、【実 施例】 (ファミリーなし)	1-6, 8-13
X	JP 2003-177538 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 06. 27, 【特許請求の範囲】、【0027】～【0 036】、【0038】～【0055】、【0148】～【016 5】 & WO 2004/041879 A1	1-14
X	JP 2003-223001 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 08. 08, 【特許請求の範囲】、【0040】～【0 046】、【0065】～【0084】、【0172】 (ファミリ ーなし)	1-14